

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006146

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

G11B 5/702
 G09D 5/23
 G09D 7/12
 G09D167/00

(21)Application number : 11-177190

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 23.06.1999

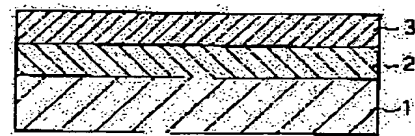
(72)Inventor : OMURA TARO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electromagnetic conversion characteristics suitable for high density recording and durability.

SOLUTION: This magnetic recording medium is provided with at least a non-magnetic supporting body 1 and a magnetic layer 3 formed by applying magnetic paint formed by diffusing magnetic powder in bonding agent. In this case, the thickness of the magnetic layer 3 is set so as to be 0.5 μm or less, and the bonding agent contains polyester resin formed by polycondensing at least polybasic carboxylic acid components and polyhydric alcohol components whose glass transfer temperature is set so as to be 80° C or more, and at least either the polybasic carboxylic acid components or the polyhydric alcohol components are provided with an aroma ring.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-6146

(P2001-6146A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)IntCl.⁷

識別記号

F I

テームコード*(参考)

G 1 1 B 5/702

G 1 1 B 5/702

4 J 0 3 8

C 0 9 D 5/23

C 0 9 D 5/23

5 D 0 0 6

7/12

7/12

Z

167/00

167/00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-177190

(22)出願日 平成11年6月23日(1999.6.23)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 大村 太郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

Fターム(参考) 4J038 DD051 DD071 DD121 GA13

HA066 HA216 KA19 MA14

NA22 PB11 PC08

5D006 BA08 BA11 BA19 DA02 EA01

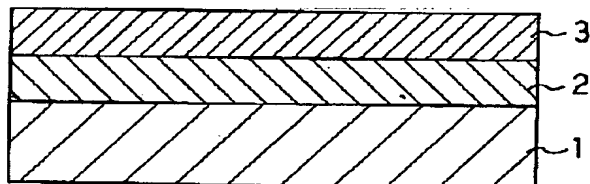
FA02 FA09

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】 高密度記録に好適な高い電磁変換特性を示し、かつ耐久性を備える。

【解決手段】 少なくとも非磁性支持体1と、磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性塗料を塗布して形成される磁性層3とを備える磁気記録媒体において、上記磁性層3の厚みが0.5μm以下であり、上記結合剤は、ガラス転移温度が80℃以上であって、少なくとも多塩基カルボン酸成分と多価アルコール成分とを重縮合させてなるポリエステル樹脂を含有し、上記多塩基カルボン酸成分と上記多価アルコール成分とのうち少なくとも一方が芳香環を有する。



1 : 非磁性支持体

2 : 非磁性層

3 : 磁性層

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも非磁性支持体と、磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性塗料を塗布して形成される磁性層とを備える磁気記録媒体において、上記磁性層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、上記結合剤は、ガラス転移温度が 80°C 以上であって、少なくとも多塩基カルボン酸成分と多価アルコール成分とを重縮合させてなるポリエステル樹脂を含有し、上記多塩基カルボン酸成分と上記多価アルコール成分とのうち少なくとも一方が芳香環を有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 上記ポリエステル樹脂は、芳香族を含む多塩基カルボン酸成分としてナフタレンジカルボン酸を、全多塩基カルボン酸成分に対して $50\text{mol}\%$ 以上含有することを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 上記磁性粉末の長軸長が、 $0.13\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 上記ポリエステル樹脂は、スルホン酸金属塩基を有することを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】 上記ポリエステル樹脂は、スルホン酸金属塩基をポリマー当たり $10\sim 1000$ 等量/ 10^6g の範囲で有することを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】 上記ポリエステル樹脂の磁性塗料中への混合量は、全結合剤量 100 重量部に対して $5\sim 95$ 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オーディオテープ、ビデオテープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に関し、特に、磁性塗料を塗布してなる磁性層を備える磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、磁気記録媒体の分野において、短波長の信号を用いて高密度記録化が進行している。磁性塗料を塗布してなる磁性層を備える塗布型の磁気記録媒体において高密度記録化を実現するためには、短波長の信号を用いた場合における電磁変換特性の改善が要求されている。

【0003】 塗布型の磁気記録媒体では、磁性層を薄膜化することにより電磁変換特性を改善することができる。言い換えると、磁性層を薄膜化することで、短波長の信号を用いた場合に生じる記録時の自己減磁損失や再生時の厚み損失を減少させることができる。その結果として、電磁変換特性が効果的に改善される。

【0004】 しかしながら、磁性層の厚さを例えば $0.5\mu\text{m}$ 以下に薄くすると、磁気ヘッドと磁気記録媒体と

の間に生じる接触圧に対して磁性層が耐えられないことがある。この場合、磁性層が削れてしまい、粉落ちが生じてしまう。その結果、磁性層を薄膜化した磁気記録媒体では、記録時及び再生時にドロップアウト等の問題が多発する可能性がある。

【0005】 また、磁性層を薄膜化すると、磁性層が塑性変形を起こす虞がある。磁性層の塑性変形は、磁性層表面の平坦性を悪くする原因となる。すなわち、磁性層に塑性変形が生じてしまうと、磁性層の表面にうねりが生じてしまう。磁性層表面にうねりが生じて均一な厚みでない場合には、上述したドロップアウト等の問題が更に顕著になるので、磁性層の塑性変形を抑えるために磁性層の強度を上げる必要がある。

【0006】 そこで、磁性層の強度を上げるために、ガラス転移温度が約 80°C 以上である樹脂を磁性塗料の結合剤に使用することが考えられる。例えばニトロセルロースは、ガラス転移温度が 80°C 以上である樹脂の一つに挙げられる。

【0007】 一方、高密度記録化のために記録波長を短波長化すると、記録及び再生特性が低下しやすい。そこで、短波長の信号を用いた場合の記録及び再生特性を改善するために検討されているのが磁性層単位体積あたりの磁性粉末の平均粒子数の増加である。例えば平均長軸長が $0.13\mu\text{m}$ 以下であるような微粒子の磁性粉末を使用することによって、上述した磁性層単位体積あたりの磁性粉末の平均粒子数を増加させることができる。これにより、記録減磁を減少させることができ、結果として C/N を向上させることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のガラス転移温度が 80°C 以上である樹脂を、結合剤として磁性塗料に含有させる場合では、磁性粉末を十分に分散させることができない。特に、平均長軸長が $0.13\mu\text{m}$ 以下であるような微粒子の磁性粉末は、更に分散性が悪くなってしまう。

【0009】 このため、塗布型の磁気記録媒体では、ガラス転移温度が約 80°C 以上であるポリエステル樹脂を結合剤として磁性塗料に含有させた場合、短波長の信号を用いて高密度記録化を実現するために必要な電磁変換特性が得られなかった。

【0010】 本発明は、このような従来の実情に基づいて提案されたものであり、磁性層の強度が高く、かつ微粒子の磁性粉末が高度に分散した磁性層を備えることにより、耐久性と電磁変換特性に優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために本発明に係る磁気記録媒体は、少なくとも非磁性支持体と、磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性塗料を塗布して形成される磁性層とを備える磁気記録媒体にお

いて、上記磁性層の厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、上記結合剤はガラス転移温度が 80°C 以上であって、少なくとも多塩基カルボン酸成分と多価アルコール成分とを重縮合させてなるポリエステル樹脂を含有し、上記多塩基カルボン酸成分と上記多価アルコール成分とのうち少なくとも一方が芳香環を有することを特徴とする。

【0012】以上のように構成された本発明に係る磁気記録媒体では、多塩基カルボン酸成分と多価アルコール成分とのうち、少なくとも一方が芳香環を有するため、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を 80°C 以上とすることができる。このポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が 80°C 以上であるので、強度が高いものである。よって、このポリエステル樹脂を結合剤として含有させた磁性塗料を塗布してなる磁性層の硬度は優れたものとなる。

【0013】また、ポリエステル樹脂を構成する多塩基カルボン酸成分と多価アルコール成分のうち、少なくとも一方が芳香環を有するので、ポリエステル樹脂は芳香性を備える。この芳香性により、磁性塗料中に含まれる微粒子の磁性粉末の分散性が向上する。

【0014】また、この磁気記録媒体において、磁性層の厚みを $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、記録時の自己減磁損失及び再生時の厚み損失が減少する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る磁気記録媒体の実施の形態について、詳細に説明する。

【0016】本発明に係る磁気記録媒体は、図1に示すように、非磁性支持体1と、この非磁性支持体1上に形成された非磁性層2と、この非磁性層2上に形成された磁性層3とからなる。

【0017】本発明に係る磁気記録媒体は、上述したような構成に限定されず、非磁性支持体と、この非磁性支持体上に形成された磁性層とからなるものでも良い。また、本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体上の磁性層が設けられた面とは反対側の面に、磁気記録媒体の走行性の向上や帯電防止及び転写防止等を目的としたバックコート層を設けても良い。また、本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性層と非磁性支持体との間に、非磁性層の接着性を強化することを目的とした下塗層を設けたものであっても良い。なお、これらバックコート層や下塗層の材料として、磁気記録媒体で通常用いられているものがいずれも使用可能である。

【0018】この磁気記録媒体において、非磁性支持体1としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、アラミドフィルム等を挙げることができる。また、非磁性支持体1の形状は特に限定されるものではなく、テープ状、ディスク状又はカード状等のいずれの形状であっても良い。

【0019】非磁性層2は、少なくとも非磁性粉末と結合剤とからなる非磁性塗料を塗布することにより形成さ

れる。非磁性粉末としては、従来より使用されている公知の非磁性粉末、例えば $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いることができる。また、非磁性塗料に含有される結合剤としては、従来より使用されている公知の結合剤、例えば塩化ビニル系樹脂を用いることができる。

【0020】磁性層3は、少なくとも磁性粉末と結合剤とからなる磁性塗料を塗布することにより形成される。磁性塗料に含有させる磁性粉末としては、従来より公知のものがいずれも使用可能であり、酸化物磁性粉末及び金属磁性粉末のどちらも使用可能である。

【0021】酸化物磁性粉末としては、例えば、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、Co含有 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、Co被着 $\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、 CrO_2 等が挙げられる。金属磁性粉末としては、例えば、Fe、Co、Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Fe-Co-Ni、Co-Ni、Fe-Co-B、Fe-Co-Cr-B、Mn-Bi、Mn-Al、Fe-Co-V等が挙げられる。更に、金属磁性粉末における種々の特性を改善する目的で、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Cu、Zn等の金属成分が添加された金属磁性粉末も使用可能である。

【0022】磁性塗料に含有させる磁性粉末の平均長軸長は $0.13\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。特に効果的なのは $0.08\mu\text{m}$ 以下である。

【0023】磁性粉末の平均長軸長が $0.13\mu\text{m}$ より長い場合には、短波長信号に対して再生出力を上げることが困難である。従って、磁性粉末の平均長軸長を $0.13\mu\text{m}$ 以下とすることで、短波長の信号を用いた場合の記録特性を改善することが可能となる。

【0024】磁性塗料に含有させる結合剤は、ガラス転移温度が 80°C 以上であり、少なくとも多価アルコール成分と多塩基カルボン酸成分とを重縮合させてなるポリエステル樹脂を含む。このポリエステル樹脂において、多価アルコール成分と多塩基カルボン酸成分とのうち、少なくとも一方が芳香環を有する。また、多塩基カルボン酸成分としては、スルホン酸塩基を有するものを一部或いは全部に使用できる。

【0025】多価グリコール成分の例としては、多塩基カルボン酸成分と反応しうる多価グリコール成分全てが挙げられる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物及びプロピレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物及びプロピレンオキシド付加物、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0026】多塩基カルボン酸成分の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸及び1, 5-ナフタル酸等の芳香族ジカルボン酸と、p- (ヒドロキシエトキシ) 安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びドデカンカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸と、トリメリット酸、トリメシン酸及びピロメリット酸等のトリ又はテトラカルボン酸とが挙げられる。

【0027】スルホン酸金属塩基を有する多塩基カルボン酸成分の例としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸及び2-カリウムスルホテレフタル酸等が挙げられる。スルホン酸金属塩基を有する多塩基カルボン酸成分の共重合量は、全多塩基カルボン酸成分に対して0. 5モル%以上であることが好ましく、1~50モル%の範囲であることがより好ましい。

【0028】このポリエステル樹脂のガラス転移温度は80℃以上である。このポリエステル樹脂は、ガラス転移温度が80℃以上であるので、高い強度を有することになる。更に、このポリエステル樹脂のガラス転移温度は100℃以上であるとより好ましく、120℃以上であるとさらに好ましい。ここで、ガラス転移温度は熱分析のJIS規格(JISK7121)、または熱分析のISO規格(ISO11357-1/-2)に規定されるものである。

【0029】このポリエステル樹脂を構成する多価アルコール成分と多塩基カルボン酸成分とのうち少なくとも一方が芳香環を有することにより、このポリエステル樹脂におけるガラス転移温度はより高くなる。また、芳香環を含む多塩基カルボン酸成分、又は芳香環を含む多価アルコール成分の比率が高くなるほど、ポリエステル樹脂のガラス転移温度は高くなる。

【0030】特に、芳香環を含む多塩基カルボン酸成分としてナフタレンジカルボン酸を用いることが好ましい。ナフタレンジカルボン酸は、磁性塗料中の全多塩基カルボン酸成分に対して50モル%以上含有させることが好ましく、80モル%以上含有させることがより好ましい。ナフタレンジカルボン酸が全多塩基カルボン酸成分に対して50モル%未満の含有量である場合には、結合剤に含有されるポリエステル樹脂のガラス転移温度を80℃以上とするために、他の多塩基カルボン酸成分、又は他の多価ジオール成分の選択の自由度が低くなる虞がある。従って、ナフタレンジカルボン酸を磁性塗料中の全多塩基カルボン酸成分に対して50モル%以上含有させることで、このポリエステル樹脂のガラス転移温度を80℃以上にするのが容易になり、このポリエステル樹脂を構成する他の多塩基カルボン酸成分又は他の多価ジオール成分の選択の自由度が大きくなる。

【0031】また、このポリエステル樹脂はスルホン酸金属塩基を有することが好ましく、ポリマー当たり10

~1000当量/10⁶gの範囲でスルホン酸金属塩基を有することがより好ましい。

【0032】ポリマー当たりのスルホン酸金属塩基が10当量/10⁶gより小さい場合には、磁性塗料に含まれる磁性粉末の分散性が良くない虞がある。一方、ポリマー当たりのスルホン酸金属塩基が1000当量/10⁶gより大きい場合には、ポリエステル樹脂の溶剤溶解性が不良となり、実用性に欠ける虞がある。従って、ポリエステル樹脂は、ポリマー当たりスルホン酸金属塩基を10~1000当量/10⁶gの範囲で有することで、磁性塗料中に含まれる微粒子の磁性粉末の分散性を良くすることができる。

【0033】結合剤のうち少なくとも1種の結合剤として用いられるポリエステル樹脂の平均分子量は2000~100000であることが好ましく、5000~50000であることがより好ましい。

【0034】ポリエステル樹脂の平均分子量が2000より小さい場合、ガラス転移温度を80℃以上にすることが困難になる虞がある。一方、ポリエステル樹脂の平均分子量が100000より大きい場合、ポリエステル樹脂の強度が高すぎ、磁性層を硬すぎるものとする虞がある。磁性層が硬すぎると、磁気記録媒体の走行性を劣化させてしまうことがある。従って、ポリエステル樹脂の平均分子量を2000~100000とすることで、ガラス転移温度が80℃以上であるポリエステル樹脂を得ることができ、所望の柔軟性を有する磁性層を形成することができる。

【0035】なお、磁性塗料に含有させるポリエステル樹脂の分子量を調整するために、ポリヒドロキシ化合物にポリイソシアネートを反応させて、ウレタン化を施しても良い。このウレタン化に使用されるポリイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0036】このポリエステル樹脂の磁性塗料への混合量は、全結合剤量100重量部に対して5~95重量部の範囲であることが好ましく、10~90重量部であることがより好ましく、15~85重量部であることが更に好ましい。

【0037】このポリエステル樹脂の磁性塗料への混合量が全結合剤量100重量部に対して5重量部より少ない場合には、磁性層に耐久性を持たせる効果が得られない虞がある。また、95重量部より多い場合には、磁性層が硬すぎて脆くなり、磁気記録媒体の走行性を損なう虞がある。従って、結合剤のうち少なくとも1種の結合剤として用いられるのポリエステル樹脂の磁性塗料への混合量を5~95重量部の範囲とすることにより、磁気

記録媒体の走行性を損なわずに、耐久性を付加することが可能となる。

【0038】磁性塗料に含有させる結合剤としては、このポリエステル樹脂を一種類単独で用いても良く、このポリエステル樹脂を二種類以上組み合わせて用いても良い。また、このポリエステル樹脂と公知のその他の結合剤とを、組み合わせて用いても良い。

【0039】組み合わせて用いて良い結合剤としては、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系共重合体等が挙げられる。具体的には、重量平均分子量が5000～20000である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル系樹脂、尿素ホルムアミド樹脂、各種の合成ゴム系樹脂等が挙げられる。

【0040】磁性塗料には、分散剤を含有させることが可能である。分散剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の炭素数12～18の脂肪酸や、これらのアルカリ金属の塩又はアルカリ土類金属の塩や、これらのアミドや、カルボキシル基及びスルホン酸基を有するアゾ系化合物等を挙げることができる。これらの分散剤は、磁性粉末に対して0.5～5重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0041】磁性塗料には、研磨剤を含有させることが可能である。研磨剤としては、 α -アルミナ、溶融アルミナ、酸化クロム、酸化チタン、 α -酸化鉄、酸化珪素、窒化珪素、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化ホウ素、コランダム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム等を挙げることができる。この研磨剤の平均粒子径は、0.05 μ m～0.8 μ mの範囲であることが好ましく、0.05 μ m～0.3 μ mの範囲であることがより好ましい。また、この研磨剤の添加量は、磁性粉末100重量部に対して3～20重量部の範囲であることが好ましく、5～10重量部の範囲であることがより好ましい。研磨剤を上記範囲で磁性塗料に添加することにより、磁気記録媒体は良好な表面性及び研磨性を有することとなる。

【0042】磁性塗料には、結合剤を架橋硬化させる目的で硬化剤を含有させることが可能である。硬化剤には、ポリイソシアネート等が使用される。ポリイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネートと活性水素化合物との付加体等の芳香族ポリイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネートと活性水素化合物との付加体等の脂肪族ポリイソシアネート等がある。これらポリイソシアネートの重量平均分子量は、100～3

000の範囲でることが望ましい。また、エポキシ基含有の樹脂に対しては、トリアジンジチオールやエチレンジアミン等のエポキシ樹脂用硬化剤を使用しても良い。

【0043】磁性塗料には、潤滑剤を含有させることが可能である。潤滑剤としては、脂肪酸や脂肪酸エステル等が単独あるいは混合して使用される。脂肪酸は、一塩基酸であっても二塩基酸であってもよく、炭素数は6～30であることが好ましい。また、脂肪酸や脂肪酸エステルとともに、公知の潤滑剤を併用しても良い。併用する潤滑剤としては、シリコンオイル、弗化カーボン、脂肪酸アミド、オレフィンオキサイド等が挙げられる。

【0044】磁性塗料には、磁気記録媒体の帯電によるごみ付着を防止する目的で、帯電防止剤としてカーボンブラックやグラファイトを添加しても良い。カーボンブラック及びグラファイトとしては、一般に入手することができ、磁気記録媒体において通常使用される公知のカーボンブラック及びグラファイトであれば、本発明においても使用可能である。

【0045】磁性塗料及び非磁性塗料を塗料化する際に用いられる溶剤としては、従来より使用されている公知の溶剤、例えばメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0046】非磁性塗料及び磁性塗料の作製時には、混練工程で用いる混練機と、希釈分散工程で用いる希釈分散機等が用いられる。混練工程とは、比較的固形分の高い顔料（非磁性粉末や磁性粉末等）と樹脂等を含む混合物を高せん断で顔料を分散する工程である。希釈分散工程とは、比較的固形分の低い顔料と樹脂等を含む混合物をビーズの衝撃力等で顔料を分散する工程である。混練機及び希釈分散機には、従来から公知の機械が使用可能である。具体的に混練機としては、連続二軸混練機（エクストルーダー）、コニーダー及び加圧ニーダー等が挙げられる。また、希釈分散機としては、縦型サンドミル、横型サンドミル、スパイクミル、パールミル及びダブルシリンダーパールミル等が挙げられる。

【0047】非磁性層2及び磁性層3を形成する際には、非磁性塗料及び磁性塗料を非磁性支持体1上にこの順で塗布する。このとき、非磁性塗料及び磁性塗料を一層ずつ塗布乾燥を行ういわゆるウェット・オン・ドライ方式と、湿潤状態にある非磁性塗料の上に磁性塗料を重ねて塗布するいわゆるウェット・オン・ウェット方式とがある。このうち、ウェット・オン・ウェット方式を用いることが好ましい。このとき、塗布装置としては主にダイコータを用いる。

【0048】ダイコータは、非磁性塗料と磁性塗料とがそれぞれ押し出されるように二つのスリットを有するダイヘッドを備える。塗料が塗布される非磁性支持体1は、塗料が押し出されるダイヘッドの先端面に沿って、非磁性塗料用のスリットから磁性塗料用のスリットに向かって走行する。このように走行する非磁性支持体1に

は、まず、非磁性塗料用のスリットを通過する際に、このスリットから押し出された非磁性塗料が塗布される。そして、磁性塗料用のスリットを通過する際に、このスリットから押し出された磁性塗料が湿潤状態の非磁性塗料上に塗布される。

【0049】また、磁性塗料を非磁性支持体1上に塗布することで磁性層3を形成する場合には、グラビアコート、押し出しコート、エアードクターコート、リバースロールコート等の、従来より公知の磁性塗料の塗布方法を挙げることができる。

【0050】上記の方法により、非磁性支持体1上に少なくとも磁性層3を形成し、湿潤状態の塗膜を乾燥させた後、必要に応じてカレンダー処理等の表面平滑化処置を施すことで、塗布型の磁気記録媒体は作製される。

【0051】なお、磁性層3の厚みは、0.5 μ m以下である。磁性層3の厚みを0.5 μ m以下にすると、特に短波長の信号を用いたときに起きやすい記録時の自己減磁損失及び再生時の厚み損失を、減少させることができる。

【0052】この塗布型の磁気記録媒体は、所望の形状にスリットまたは打ち抜きされる。例えば、テープ媒体の場合には所望の幅にスリットされ、ディスク媒体の場合には円盤状に打ち抜きされる。

【0053】このように製造された磁気記録媒体は、磁性塗料の結合剤にガラス転移温度が80℃以上に規定されたポリエステル樹脂を含むので、高硬度の磁性層を有する。このため、磁気記録媒体は磁気ヘッド等に対する接触圧に対して優れた耐久性を有し、優れた走行耐久性も確保することができる。

【0054】また、このポリエステル樹脂を結合剤に用いると、磁性塗料中の微粒子の磁性粉末の分散性が良くなるので、電磁変換特性に優れ、高密度記録に適した磁気記録媒体を得ることができる。

【0055】また、この磁気記録媒体では、微粒子の磁性粉末の長軸長が0.13 μ m以下である場合でも、磁性粉末の分散性に優れることとなる。このため、磁気記録媒体では、長軸長が0.13 μ m以下である磁性粉末

を用いて、電磁変換特性に優れた磁性層を有することとなる。したがって、この磁気記録媒体は、短波長の信号を用いた記録再生に優れ、高密度記録を達成することができる。

【0056】また、より高い電磁変換特性及び耐久性を得るためには、芳香族を含む多塩基カルボン酸成分として、1,5-ナフタレンジカルボン酸を磁性塗料中の全多塩基カルボン酸成分に対して50モル%以上含有することが好ましく、80%以上含有することがより好ましい。多塩基カルボン酸成分として1,5-ナフタレンジカルボン酸を50%以上含有させることによって、ガラス転移点を80℃以上に規定したポリエステル樹脂を製造する自由度が高くなる。

【0057】また、スルホン酸金属塩基はポリエステル樹脂にポリマー当たり10~1000当量/10⁶gの範囲で有することが好ましい。これにより、磁性塗料に含まれる微粒子の磁性粉末の分散性をより高めるので、電磁変換特性が向上する。

【0058】また、微粒子の磁性粉末の長軸長を0.13 μ m以下とすることが好ましい。これにより、短波長の信号を用いる場合の記録特性が向上する。

【0059】さらに、ポリエステル樹脂の磁性塗料中への混合量は、全結合剤100重量部に対して5~95重量部であることが好ましい。これにより、磁性層が好適な硬度と耐久性とを備えたものとなる。

【0060】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではないことは言うまでもない。まず、本実施例及び比較例では以下のようにして磁気ディスクを作製した。

【0061】実施例1

下記の組成に準じて、磁性塗料及び非磁性塗料の各成分を秤取り、連続二軸混練機、及びサンドミルを用いて混練分散することで磁性塗料、及び非磁性塗料を調整した。

【0062】

<磁性塗料組成>

・強磁性鉄微粉末

100重量部

(保磁力Hc:22000e、BET法による比表面積:50m²/g、平均長軸長:0.13 μ m、針状比:3、飽和磁化 σ_s :145emu/g)

・結合剤-1:スルホン酸ナトリウム塩基含有塩化ポリエステル樹脂 8重量部
(多塩基カルボン酸成分として1,5-ナフタレンジカルボン酸(50モル%)、アジピン酸(46モル%)、5-ナトリウムスルホイソフタル酸(4モル%)、多価グリコール成分としてエチレングリコール(50モル%)、ネオペンチルグリコール(50モル%)を使用し、数平均分子量で6000のポリエステルポリオールを作製した。ガラス転移温度は80℃で、スルホン酸金属塩基はポリマー当たり100当量/10⁶gである。)

・結合剤-2:スルホン酸カリウム塩基含有塩化ビニル系樹脂

8重量部

・ α -アルミナ

5重量部

- ・ミリスチン酸 1重量部
- ・ブチルステアレート 1重量部
- ・溶剤 350重量部

(メチルエチルケトン：トルエン：シクロヘキサノン (重量比) = 1 : 1 : 1 と
なる組成の混合溶剤)

<非磁性塗料組成>

- ・ α -Fe₂O₃ 100重量部

(BET法による比表面積：52m²/g、長軸径：0.15μm、針状比：6

5)

- ・結合剤-3：スルホン酸カリウム塩基含有塩化ビニル系樹脂 20重量部
- ・ミリスチン酸 1重量部
- ・ブチルステアレート 1重量部
- ・溶剤 350重量部

(メチルエチルケトン：トルエン：シクロヘキサノン (重量比) = 1 : 1 : 1 なる組成の混合溶剤)

そして、上述したように調整された磁性塗料及び非磁性塗料のそれぞれに、硬化剤としてポリイソシアネート化合物5重量部を添加した後、これら磁性塗料及び非磁性塗料を、ウェット・オン・ウェット塗布方式によって、厚さ5μmのポリエチレンテレフタレートからなる非磁性支持体の表裏主面に重層塗布を行い、後にカレンダー処理を施した。そして、厚さ0.5μmの磁性層を有する長尺シートが形成された。

【0063】次に、このようにして得られた長尺シートを、1インチの貫通孔を有する直径3.5インチの円盤状ディスクに打ち抜き、磁気ディスクを形成した。

【0064】実施例2

磁性層の厚みを0.1μmに変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0065】実施例3

磁性層の厚みを0.1μmに変更し、結合剤-1の多塩基カルボン酸成分として1,5-ナフタレンジカルボン酸(86モル%)、アジピン酸(10モル%)とし、ガラス転移温度が120℃であるポリエテル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0066】実施例4

結合剤-1をスルホン酸金属塩基を含まないポリエステル樹脂に変更し、長軸径が0.15μmの磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0067】実施例5

結合剤-1をスルホン酸金属塩基を含まないポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0068】実施例6

結合剤-1をスルホン酸金属塩基が10当量/10⁶gであるポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0069】実施例7

長軸径が0.08μmの磁性粉末に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0070】実施例8

結合剤-1をスルホン酸金属塩基が1000当量/10⁶gであるポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0071】実施例9

結合剤-1に用いるポリエテル樹脂に、ポリイソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネートを用いることでウレタン化を施し、数平均分子量を18000にした以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0072】実施例10

結合剤-1の多塩基カルボン酸成分として、セバシン酸(60モル%)、アジピン酸(36モル%)、5-ナトリウムスルホイソフタル酸(4モル%)、多価グリコール成分としてエチレングリコール(10モル%)、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物(90モル%)とし、ガラス転移温度が80℃であるポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0073】実施例11

結合剤-1の多塩基カルボン酸成分として芳香族を含むテレフタル酸(80モル%)、アジピン酸(16モル%)、5-ナトリウムスルホイソフタル酸(4モル%)、多価グリコール成分としてエチレングリコール(10モル%)、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物(90モル%)とし、ガラス転移温度が80℃であるポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0074】実施例12

結合剤-1の磁性層中への混合量を、全結合剤量100重量部に対して5重量部(磁性粉末100重量部に対して0.8重量部)とした以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0075】実施例13

結合剤-1の磁性層中への混合量を、全結合剤量100重量部に対して95重量部（磁性粉末100重量部に対して15.2重量部）とした以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0076】実施例14

実施例1の磁性塗料のみをグラビアロールで単層塗布した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0077】比較例1

磁性層の厚みを0.7 μ mに変更し、結合剤-1の多塩基カルボン酸成分として1,5-ナフタレンジカルボン酸（40モル%）、テレフタル酸（56モル%）とし、ガラス転移温度が70℃であるポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0078】比較例2

結合剤-1を多塩基カルボン酸成分として1,5-ナフタレンジカルボン酸（40モル%）、アジピン酸（56モル%）とし、ガラス転移温度が70℃であるポリエステル樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0079】比較例3

結合剤-1をガラス転移温度が120℃であるニトロセルローズ樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして磁気ディスクを作製した。

【0080】比較例4

磁性層の厚みを0.7 μ mにした以外は、実施例14と同様にして磁気ディスクを製した。

【0081】以上のように作製された実施例1～14及び比較例1～4に関して、電磁変換特性、及びドロップアウト個数を測定した。これらの特性値の測定方法、並びに効果の評価方法を以下に示す。

【0082】＜電磁変換特性（RF出力）＞磁気ディスク記録再生装置（ソニー社製 商品名MPF-42B）を改造して、ディスク回転数を3600rpmとし、磁気ヘッドにギャップ長が0.2 μ mの薄膜ヘッドを用いて、実施例及び比較例の磁気ディスクの最外周トラック上を走行させ、その際に磁気ヘッドに生ずる35MHzの出力成分を測定することで電磁変換特性を評価した。測定データは、実施例1で得られた測定値を0dBとしたときの相対値とした。評価の判定として、非常に良好なレベルを◎、良好なレベルを○、問題ないレベルを△、不良を×で示した。

【0083】＜耐久性（ドロップアウト個数）＞1分間あたりに検出される-12dB/5 μ sの出力低下の回数（ドロップアウト個数）を測定した。評価の判定として、非常に良好なレベルを◎、良好なレベルを○、問題ないレベルを△、不良を×で示した。

【0084】以上の特性評価の結果を表1に示す。

【0085】

【表1】

	磁性層厚み (μ m)	ガラス転移 温度(℃)	磁性基量 当量/10 ⁶ g	磁性粉末サイズ (μ m)	RF出力		ドロップアウト	
					(dB)	評価	(個数)	評価
実施例1	0.5	80	100	0.13	0.0	◎	1	◎
実施例2	0.1	80	100	0.13	2.0	◎	4	△
実施例3	0.1	120	100	0.13	2.0	◎	0	◎
実施例4	0.5	80	0.0	0.15	-1.0	△	1	◎
実施例5	0.5	80	0.0	0.13	-1.0	△	2	◎
実施例6	0.5	80	10	0.13	0.0	◎	1	◎
実施例7	0.5	80	100	0.08	1.0	◎	1	◎
実施例8	0.5	80	1000	0.13	1.0	◎	2	◎
実施例9	0.5	80	100	0.13	1.0	◎	0	◎
実施例10	0.5	80	100	0.13	0.0	◎	2	◎
実施例11	0.5	80	100	0.13	0.0	◎	2	△
実施例12	0.5	80	100	0.13	2.0	◎	4	◎
実施例13	0.5	80	1000	0.13	-0.5	△	0	◎
実施例14	0.5	80	100	0.13	0.0	◎	1	◎
比較例1	0.7	70	100	0.13	-2.5	×	1	○
比較例2	0.5	70	100	0.13	0.0	◎	10	×
比較例3	0.5	120	0.0	0.13	-3.0	×	3	△
比較例4	0.7	80	100	0.13	-2.0	×	1	○

【0086】表1から、ガラス転移温度が80℃以上である上記ポリエステル樹脂を磁性層の結合剤に含み、磁性層の厚さが0.5 μ mである実施例1～14は、優れたRF出力を示し、電磁変換特性に優れ、耐久性を備えていることがわかった。

【0087】これに対して比較例1、4に示すように、磁性層の厚さが0.5 μ mよりも大きい場合には、記録時の自己減磁損失及び再生時の厚み損失のため、所望の電磁変換特性が得られない。

【0088】また、比較例2に示すように、磁性層の厚さは0.5 μ m以下であるが、ポリエステル樹脂のガラ

ス転移温度が80℃よりも低い場合には、ポリエステル樹脂の強度が弱く、磁性層の硬さが不十分であるため、所望の耐久性が得られない。

【0089】さらに、比較例3に示すように、ガラス転移温度が80℃以上である結合剤として、上記ポリエステル樹脂ではなくニトロセルローズ樹脂を用いると、磁性塗料中に含有される微粒子の磁性粉末の分散性を良くすることができず、電磁変換特性を高めることができない。

【0090】また、実施例2、3から、ガラス転移温度が高くなるほど、耐久性に優れることが確認できた。こ

れは、ガラス転移温度が高くなると、ポリエステル樹脂の強度も上がるためである。

【0091】また、実施例 1、4、5 から、スルホン酸塩基をポリエステル樹脂中に含むことにより高い電磁変換特性が得られることがわかった。これは、ポリエステル樹脂がスルホン酸金属塩基を有することで、磁性塗料中に含まれる微粒子の磁性粉末の分散性をより高めるためである。

【0092】また、実施例 9 から、ポリエステル樹脂にジソシアネートを添加してウレタン化を施し、ポリエステル樹脂の分子量を上げることにより、ポリエステル樹脂の強度を高めることができる。これにより磁性層の硬さがより強いものとなり、耐久性を向上させる効果があることがわかった。

【0093】また、実施例 1、4～8 に示すように、磁性粉末の長軸長を $0.13\mu\text{m}$ 以下にすることにより、電磁変換特性は良好となることが確認できた。これは磁性粉末を微粒子化することで、短波長の信号を用いる場合の記録及び再生特性を向上させるためである。

【0094】また、実施例 12 に示すように、ポリエステル樹脂の磁性塗料中への混合量が、全結合剤 100 重量部に対して 5 重量部であると、磁性層の耐久性を維持できることがわかった。また、実施例 13 に示すように、ポリエステル樹脂の磁性塗料中への混合量が全結合剤 100 重量部に対して 95 重量部であると、磁性層が硬くなりすぎず、高い電磁変換特性を持つことがわかった。

【0095】また、実施例 14 から、磁性層を単層で設けた場合でも、磁性塗料の結合剤に上記ポリエステル樹

脂を含有させ、磁性層の厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以下とすれば、電磁変換特性及び耐久性に優れたものとなることがわかった。

【0096】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に係る磁気記録媒体では、多塩基カルボン酸成分と多価アルコール成分とのうち少なくとも一方が芳香環を有することによりガラス転移温度を 80°C 以上とすることができるポリエステル樹脂を、磁性塗料の結合剤に含有させる。このポリエステル樹脂の強度は高いので、磁性層の硬度を向上させることができる。よって、この磁性層を有する磁気記録媒体は、耐久性に優れたものとなる。

【0097】また、この磁気記録媒体において、磁性層の厚みを $0.5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、記録時の自己減磁損失及び再生時の厚み損失が減少する。これにより、高密度記録に好適で、電磁変換特性に優れたものとなる。

【0098】さらに、この磁気記録媒体では、ポリエステル樹脂は芳香環を有するので、芳香性を備えている。この芳香性により、磁性塗料中に含まれる微粒子の磁性粉末の分散性が向上する。結果として、短波長の信号を用いた場合における記録及び再生特性が優れた磁気記録媒体となる。

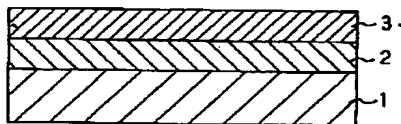
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る磁気記録媒体の断面図である。

【符号の説明】

1 非磁性支持体、2 非磁性層、3 磁性層

【図 1】



1：非磁性支持体
2：非磁性層
3：磁性層